013004

- (19)【発行国】日本国特許庁 (JP)
- (12)【公報種別】公開特許公報 (A)
- (11) 【公開番号】特開平9-289081
- (43) 【公開日】平成9年(1997) 11月4日
- (54) 【発明の名称】有機電界発光素子
- (51)【国際特許分類第6版】

H05B 33/14

C09K 11/06

[FI]

H05B 33/14

CO9K 11/06

Z

【審査請求】未請求

【請求項の数】1

【出願形態】OL

【全頁数】9

- (21) 【出願番号】特願平8-101293
- (22) 【出願日】平成8年(1996)4月23日
- (71) 【出願人】

【識別番号】00005968

【氏名又は名称】三菱化学株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)【発明者】

【氏名】金井 浩之

【住所又は居所】神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

- (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
- (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
- (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U nexamined Patent Publication Hei 9 289081
- (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) November 4 day
- (54) [Title of Invention] ORGANIC ELECTROLUMINESCEN T ELEMENT
- (51) [International Patent Classification 6th Edition]

H05B 33/14

C09K 11/06

FI

H05B 33/14

C09K 11/06 Z

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 9

- (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 10 1293
- (22) [Application Date] 1996 (1996) April 2 3 days
- (71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005968

[Name] MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB 69-05 6-6740)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

(72) [Inventor]

[Name] Kanai Hiroyuki

[Address] Inside of Karagawa Prefecture Yokohama City Aobaku Karnoshida-cho 1000 Mitsubishi Chemical Corporation

(74)【代理人】

【弁理士】

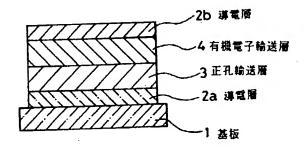
(57)【要約】

【課題】 陽極2a、正孔輸送層3、有機電子輸送層4 及び陰極2bを順次積層した有機電界発光素子において 、発光スペクトルの半値全幅の小さい素子を提供する。

【解決手段】 発光層としての正孔輸送層 3 及び/又は 有機電子輸送層 4 に、一般式(1)のピロメテンーBF 2 錯体をドープする(R^1 ~ R^7 は水素、メチル等)。

【化10】

【効果】 半値幅の小さい有機電界発光素子により、RGBのスペクトルの重量が減少しフルカラーの制御が容易になる。カラーフィルターでRGBを取り出す際は、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び 陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、該 正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層が、下記一般式(1)で表されるピロメテンーBF2 錯体を含有すること を特徴とする有機電界発光素子。 (DB 69-056-6740) Yokohama Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Element where full width at half height of light emission spectrum is small in organic electroluminescent element which theanode 2a, positive hole transport layer 3, organic electron transport layer 4 and cathode 2b sequential is laminated, isoffered.

[Means of Solution] In positive hole transport layer 3 and/or o rganic electron transport layer 4 as luminescent layer, pyro methene - BF2 complex of General Formula (I) dope is done, (As for R1 to R7 such as hydrogen and methyl).

[Chemical Formula 10]

[Effect(s)] Weight of spectrum of RGB decreases with organic electroluminescent element where the width at half height is small, and control of full color becomes easy. Case where RGB is removed with color filter, because portion which is cut down with filter decreases, component which contributes to light emission increases.

[Claim(s)]

[Claim 1] Sequential laminating anode, positive hole transport layer, organic electron transport layer and cathode, in the organic electroluminescent element which becomes, said positive hole transport layer and/or organic electron transport layer, organic electroluminescent element which designates that the pyro methene - BF2 complex which is displayed with

P2

【化1】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族と水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に 関するものであり、詳しくは、陽極、正孔輸送層、有機 電子輸送層及び陰極の層構成からなる有機電界発光素子 に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するも のである。

[0002]

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のIIーVI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ca、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は

- 1)交流駆動が必要(50~1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い (~200V) 、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】これに対して、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるよう

below-mentioned General Formula (I) is contained as feature.

[Chemical Formula 1]

(In Formula, R1, R2, R3, R4, R5, R6 and R7, shows hy drogen atom, halogen atom, alkyl group, the aralkyl group, alkenyl group, cyano group, optionally substituted amino group, amide group, alkoxy carbonyl group, the alkyl carbonyl oxy alkyl group, carboxyl group, alkoxy group, optionally substituted aromatic hydrocarbon group, or optionally substituted heteroaromatic group.)

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding organic electroluminescent element, details applying electric fieldon organic electroluminescent element which consists of layer configuration of anode, positive hole transport layer, the organic electron transport layer and cathode, are something regarding thin film type device which discharges light.

[0002]

[Prior Art] Until recently, in ZnS, CaS and SrS etc which are a Group II-VI compound semiconductor of inorganic material as electroluminescence (EL) element of thin film type, those which Mnand rare earth element (Such as Eu, Ce, Tb and Sm) which are a light emission center doped are done are general, but as for electroluminescent element which is produced from above-mentioned inorganic material,

- 1) alternating current drive necessity (50 to 1000 Hz),
- 2) drive voltage is high, (to 200V),
- 3) making full color difficulty (Especially blue problem),
- 4) cost of periphery drive circuit is high,

With it has possessed problem which is said.

[0003] Vis-a-vis this, recently, for improving above-mentioned problem, itreached point where development of

になった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリアー注入効率の向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と8ーヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett.,51巻、913頁、1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【0004】また、有機電界発光素子に蛍光性の高い材料をドープすることにより、発光色を変化させたり、高効率化を行ったりすることが可能とされ、このような蛍光性の高い材料として、色素レーザーで使用されるクマリン系化合物(J. Appl. Phys. 65巻、1989年)、キナクリドン等の顔料系化合物(特開平3-255190号公報)やルブレン(特開平4-335087号公報)等が報告されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】従来の有機電界発光素子は、一般に、そのスペクトルが幅の広いものとなっている。このため、RGB(redーgreen-blue)によるフルカラー画像の再現を行う上においては、スペクトル幅が広いことからスペクトルの重畳が起こり、色彩再現に影響を及ぼすという問題がある。また、カラーフィルターを使用してRGBを得る上でも、利用されない光のスペクトル成分が存在し、光の利用効率が減少する等の問題もある。

【0006】このようなことから、有機電界発光素子は 高効率、高制御性のフルカラーパネル光源の実用化のた めには多くの問題を抱えているのが実状である。

【〇〇〇7】本発明は上記従来の問題点を解決するために、発光スペクトルの半値全幅(以下「HMFW」と略する。)が小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極を願次積層してなる有機電界発光素子において、該正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層が、下記一般式(1)で表されるピロメテンーBF2 錯体を含有することを特徴と

electroluminescent element which uses organic thin filmis done. Especially, optimization of electrode types which designates improvement of the carrier injection efficiency from electrode as objective in order to raise light emission efficiency isdone, large improvement of light emission efficiency has done by comparison with theelectroluminescent element which uses conventional authracene or other single crystal with development (Applied Physics Letters, Vol.51,913 page, 1987) of organic electroluminescent elementwhich provides organic positive hole transport layer which consists of aromatic diarnine and organic luminescent layerwhich consists of aluminum complex of 8 - hydroxy quinoline.

[0004] In addition, by dope doing material where fluorescence is high inthe organic electroluminescent element, emission color it makes possible that it changes, does efficiency increase the commarin compound which is used with dye laser as material where thiskind of fluorescence is high, (J.Ap pl. Phys,6 Vol.5 and 1989), quinacridone or other pigment type compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 255190 disclosure) and rubrene (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 335087 disclosure) etc are reported.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] Conventional organic electroluminescent element generally, has become something where spectrum width iswide. Because of this, in addition to doing reproduction of full color image due to the RGB (red-green - blue) there is a problem that superimposition of spectrum happens from the fact that spectral width is wide, exerts influence on color reproduction. In addition, using color filter, when obtaining RGB even with, the spectrum component of light which is not utilized exists, also or other problem which the use efficiency of light decreases it is.

[0006] From this kind of thing, as for organic electroluminesce nt element for utilizing full color panel light source of the high efficiency and high controlability fact that many problem are held isactual condition.

[0007] This invention in order to solve above-mentioned conventional problem, designates that the organic electroluminescent element where full width at half height (Below "HMFW" with you abbreviate.) of light emission spectrum is small is offered as the object.

[0008]

[Means to Solve the Problems] As for organic electroluminesce nt element of this invention, sequential laminating anode, the positive hole transport layer, organic electron transport layer and cathode, said positive hole transport layer and/or organic electron transport layer, designates that pyro methene - BF2

JP 97289081A Machine Translation する。

[0009]

【化2】

【0010】(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 及びR⁷ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

本発明に従って、有機発光層となる正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に、上記特定のピロメテンーBF₂錯体を含有させることにより、HMFWの小さい有機電界発光素子を得ることができる。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子の実施の形態について添付図面に従い説明する。

【〇〇12】図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2 m、2 bは 導電層、3は正孔輸送層、4は有機電子輸送層を各々示 す。

【0013】基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、これらのうちガラス板や、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0014】基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物、亜鉛の酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ボリ(3ーメチルチオフェン)等の導電性高分子などにより構成さ

complexwhich is displayed with below-mentioned General Formula (1) is contained asfeature in organic electroluminescent element which becomes

[0009]

[Chemical Formula 2]

[0010] (In Formula, R1 , R2 , R3 , R4 , R5 , R6 and R7 , sh ows hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, the aralkyl group, alkenyl group, cyano group, optionally substituted amino group, amide group, alkoxy carbonyl group, the alkyl carbonyl oxy alkyl group, carboxyl group, alkoxy group, optionally substituted aromatic hydrocarbon group, or optionally substituted heteroaromatic group.)

Following to this invention, in positive hole transport layer and /or organic electron transport layer which becomes organic luminescent layer, it canacquire organic electroluminescent element where HMFW is small by containing the abovementioned specific pyro methene - BF2 complex.

[0011]

[Embodiment of Invention] Below, concerning embodiment of organic electroluminescent element of this invention you explain inaccordance with attached figure.

[0012] Figure 1 is sectional view which shows structural example of organic electroluminescent element of this inventionin schematic, as for 1 as for substrate and 2a, 2b as forthe conducting layer and 3 organic electron transport layer each it shows positive hole transport layer and the 4.

[0013] Substrate 1 is something which becomes support of organic electroluminescent element of thethis invention, sheet of quartz and glass, it can use metal sheet and the metal foil, plastic film and sheet etc, but glass sheet and polyester, the poly methacrylate, polycarbonate and polysulfone or other transparent synthetic resin substrate among these are desirable.

[0014] It can provide conducting layer 2a on substrate 1, it is c onstituted usually, oxide of aluminum, gold, silver, nickel, the palladium, tellurium or other metal and indium and/or tin, oxide or other metal oxide and copper iodide and carbon black of zinc, or, by poly (3 - methyl thiophene) or other conductive polymer etc as this conducting layer 2a, but.

れる。

【0015】導電層2 a の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、これらの粒子を適当なパインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻、2711頁、1992年)。

【0016】導電層2aは異なる物質の積層構造とすることも可能である。

【0017】導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、導電層2aの厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。

【0018】導電層2aが不透明でよい場合は、導電層2aの材質は基板1と同一でもよい。また、導電層を上記導電層構成材料とは異なる他の物質で積層することも可能である。

【0019】図1の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。

【0020】一方、導電層2bは陰極(カソード)として、有機電子輸送層4に電子を注入する役割を果たす。 導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2aの 導電層構成材料を用いることが可能であるが、効率よく 電子注入を行うためには、仕事関数の低い金属が好まし く、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、 銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。

【0021】導電層2bの膜厚及び形成方法は、通常、 導電層2aの場合と同様である。

【0022】また、図1には示してはいないが、導電層2bの上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと導電層2bの少なくとも一方は透明性が良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2a及び導電層2bの一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性が高いことが望まれる。

[0015] As for formation of conducting layer 2a, there is many a thing which is done the usually, by sputtering method and vacuum vapor deposition method etc, but in case of themetal oxide microparticle and conductive polymer fine powder or other of silver or other metal microparticle or copper iodide, carbon black and the electrical conductivity, it disperses these particle to suitable binder resin solution, it is possible also toform by applying on substrate. Furthermore, in case of conductive polymer directly it forms thin film, applying on substrate, it is possible also on substrate to form, withthe electrolytic polymerization (Applied Physics Letters, Vol.60, 2711 page, 1992).

[0016] Conducting layer 2a making laminated structure of substance which differs is possible.

[0017] Thickness of conducting layer 2a differs depending upon transparency which isneeded, but when transparency is needed, it is desirable for transmittance of the visible light to make 60 % or higher and preferably 80 % or higher, in this case, thickness of the conducting layer 2a, usually, is 5 to 1000 nm and preferably 10 to 500 nm extent.

[0018] When conducting layer 2a may be opaque, material of c onducting layer 2a may be thesame as substrate 1. In addition, conducting layer above-mentioned conducting layer constituent material also it is possible to laminate with other substance which differs.

[0019] With example of Figure 1, as for conducting layer 2a it is something which carries out role of positive hole injection as anode (anode).

[0020] On one hand, conducting layer 2b carries out role which fills electron to the organic electron transport layer 4 as cathode (cathode). As for material which is used as conducting layer 2b, it is possible to use the conducting layer constituent material of aforementioned conducting layer 2a, but in order to do electron injection efficiently, metal where work function is low is desirable, tin, the magnesium, indium, aluminum and silver or other suitable metal or can use those alloy.

[0021] Film thickness and formation method of conducting lay er 2b, usually, are similar to case of conducting layer 2a.

[0022] In addition, it has not shown in Figure 1. Furthermore it is possible also on conducting layer 2b to provide group sheetwhich is similar to substrate 1. However, as for at least one of conducting layer 2a and conducting layer 2b transparency beinggood it is necessary as electroluminescent element. That from this, as for one side of conducting layer 2a and conducting layer 2b, it is desirable to be a film thickness of 10 to

【0023】導電層2aの上に設けられる正孔輸送層3 を構成する正孔輸送材料としては、導電層2aからの正 孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸 送することができる材料であることが必要である。その ためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔 移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不 純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される

【0024】このような正孔輸送化合物としては、例え ば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4, 175, 960号、米国特許第4, 923, 774号及 び米国特許第5,047,687号に解説される、N、 N' ージフェニルーN, N' ー (3-メチルフェニル) -1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン:1, 1 'ービス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロ ヘキサン: 4, 4'ービス(ジフェニルアミノ)クワド ロフェニルなどの芳香族アミン系化合物、特開平2-3 11591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国特 許第4.950、950号公報に示されるシラザン化合 物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合 物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々、混合して 用いてもよい。また、上記の化合物以外にも、ポリピニ ルカルパゾールやポリシラン(Appl.Phys.L ett., 59巻, 2760頁, 1991年) 等の高分 子材料を用いることもできる。

【0025】正孔輸送層3は、上記の有機正孔輸送材料 を塗布法或いは真空蒸着法により前記導電層2a上に積 層することにより形成される。

【0026】正孔翰送層3の形成に当り、塗布法を採用する場合は、有機正孔翰送化合物の1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないパインダー樹脂加た。レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加して溶解させた塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正して充ったが導出る。この場合、パインダー樹脂としてルード、ポリカーボネート、ボリアリレート、ポリエステルと正、が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗付溶液に対して50重量%以下が好ましい。

【0027】一方、真空蒸着法を採用する場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツポに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10-6Torrにま

500 nm, it is desired transparency ishigh

[0023] It is necessary to be a material which can transport posit ive hole where the positive hole injection efficiency from conducting layer 2a was high as positive hole transporting material which forms positive hole transport layer 3 which is provided on conducting layer 2a, at same time, was filled efficiently. For that, ionization potential is small, furthermore degree of positive hole transport islarge, furthermore is superior in stability, impurity which becomes the trap is required when producing and when using is difficult occurring.

[0024] As this kind of positive hole transport compound, it is e xplained to for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 194393 disclosure, U. S. Patent No. 4,175,960 number, the U.S. Patent No. 4,923,774 number and U.S. Patent No. 5,047,687 number, N, N'-di phenyl - N, N' - (3 methylphenyl) - 1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine: 1, 1' - bis (4di - p - tolyl amino phenyl) cyclohexane :4, 4' - bis (diphenylamino) Morus bombycis Koidz. Fo phenyl or other aromatic amine type compound, you can list hydrazone compound, are shown in U.S. Patent No. 4,950,950 disclosure thesilazane compound and quinacridone compound etc which are shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-31 1591 disclosure. It uses these compound, with alone, or according to need, each, mixes and ispossible to use. In addition, in addition to above-mentioned compound, also it ispossible to use poly vinyl carbazole and poly silane (Applied Physics Letters, Vol.59,2760 page, 1991) or other polymeric

[0025] Positive hole transport layer 3 is formed by laminating on aforementioned conducting layer 2a theabove-mentioned organic positive hole transporting material with painting method or vacuum vapor deposition method.

[0026] At time of formation of positive hole transport layer 3, when painting method is adopted, adding binder resin and leveling agent or other paint improver or other additive which do not become trap of the positive hole, one, two or more kinds of organic positive hole transport compound and in accordance with necessary itmanufactures applied solution which it melts, it applies on conducting layer 2a with the spin coating method or other method, dries and forms organic positive hole transport layer 3. In this case, you can list polycarbonate, polyarylate and polyester etc as the binder resin. Because binder resin decreases when addition quantity is many, degree of positive hole transport, less one is desirable, 50 wt% or less is desirable vis-a-vis the coating solution.

[0027] On one hand, when vacuum vapor deposition method is adopted, inserting organic positive hole transporting material in the crucible which is installed inside vacuum container, inside

で排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発 させ、ルツボと向き合って置かれた基板1の導電層2 a 上に層を形成する。

【0028】このようにして形成される正孔輸送層3の 膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~1 00nmである。このような薄い膜を一様に形成するためには、通常、真空蒸着法が好適に用いられる。!!

【〇〇29】なお、正孔輸送層3の材料としては前記有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。この場合、無機材料に要求される条件は、前記有機正孔輸送化合物の場合と同じである。正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化微結晶性炭化シリコン、或いは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送化合物よりなる無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0030】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。

【0031】このような正孔輸送層3の上に設けられる有機電子輸送層4は、電界を与えられた電極間において 陰極からの電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送する ことができる化合物により形成される。

【0032】有機電子輸送層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。更に均一な薄膜形状を与えるであることが要求される。更に均一な薄膜形状を与えるであることが要求される。更に均一な薄膜形状を与えるとも素子の安定性の点で重要である。このような条件を満たす材料としては、ジスチリルアリーレン化合物、オキサゾールの金属錯体、8ーヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体等が挙げられる。

【0033】有機電子輸送層4の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0034】有機電子輸送層4も前述の有機正孔輸送層

vacuum container with the suitable vacuum pump exhaust after doing, heating crucible to 10-6 Torr, positive hole transporting material evaporating, crucible it forms layer on conducting layer 2a of substrate 1 to face.

[0028] Film thickness of positive hole transport layer 3 which is formed in this way, usually, is 10 to 300 nm and preferably 30 to 100 nm. In order to form this kind of thin film evenly, usually, it canuse for ideal vacuum vapor deposition method.

[0029] Furthermore, also it is possible to use inorganic material in place of theaforementioned organic compound as material of positive hole transport layer 3. In this case, condition which is required to inorganic material is same asthe case of aforementioned organic positive hole transport compound. p-type hydrogenation amorphous silicon, p-type hydrogenation amorphous silicon carbide and p-type hydrogenation microcrystallinity silicon carbide, or, you can list p-type zinc sulfide and the p-type zinc selenide etc as inorganic material which is used for positive hole transport layer 3. inorganic positive hole transport layer which consists of these inorganic positive hole transport compound is formed by CVD method, the plasma CVD method, vacuum vapor deposition method and sputtering method etc.

[0030] Also film thickness of inorganic positive hole transport layer in same way as organic positive hole transport layer, usually, is 10 to 300 nm and preferably 30 to 100 nm

[0031] As for organic electron transport layer 4 which is provid ed on this kind of positive hole transport layer 3, it is formedby compound which can transport electron from cathode to the direction of positive hole transport layer efficiently in between electrode which can give the electric field.

[0032] It is necessary to be a compound which can transport electron where theelectron injection efficiency from conducting layer 2b was high as compound which is used for theorganic electron transport layer 4, at same time, was filled efficiently. For that, electron affinity is large, furthermore electron mobility is large, issuperior in stability and it is required that impurity which becomesthe trap is when producing and when using compound which is difficult to occur. Furthermore also it is important in point of stability of theelement to give uniform thin film form condition. You can list metal complex of distyryl arylene compound and oxazole and metal complex etc of the 8 - hydroxy quinoline derivative as material which fills up this kind of condition.

[0033] Film thickness of organic electron transport layer 4, us ually, is 10 to 200 nm and preferably 30 to 100 nm

[0034] It can form with method where also organic electron tra

JP 97289081A Machine Translation

と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸 着法が用いられる。

【0035】本発明の有機電界発光素子において、正孔輸送層3と有機電子輸送層4の少なくともどちらか一方は、発光層を兼ねる。この発光層の中にはドーパントがドープされるが、このドーパント材料としては、電子と正孔の再結合によって生成された励起子のエネルギーが効率良く移行することが求められる。

【0036】本発明者らはこのようなドーパントについて鋭意検討した結果、ドーパント材料として特定のピロメテン-BF2 錯体が好適であることを見出した。

【0037】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層、即ち、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に、前記一般式(I)で表されるピロメテンーBF2 錯体を用いることにより、HMFWの小さい発光素子を得る。

【0038】前記一般式(I) において、 $R^1 \sim R^7$ は、各々、次のものが好適である。

【0039】水素原子

ハロゲン原子:塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等

アルキル基:メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基

アラルキル基;ペンジル基、フェネチル基等

アルケニル基:エチレン基、メチレン基等

シアノ基

置換基を有していてもよいアミノ基:アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基等;置換基としては、アルキル基、アリール基の他、シアノ基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0040】アミド基:メチルカルパモイル基等

アルコキシカルボニル基:メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基

rsport layer 4 is similar to the aforementioned organic positive hole transport layer, but usually it can use vacuum vapor deposition method.

[0035] In organic electroluminescent element of this invention, positive hole transport layer 3 and organic electron transport layer 4 either one as forone side, it combines luminescent layer at least. dopant dope it is done to in this luminescent layer, but as this dopant material, isformed by recombination of electron and positive hole it can seek factthat energy of exciton which moves efficiently.

[0036] These inventors concerning this kind of dopant discove red fact that the specific pyro methene - BF2 complex is ideal result of diligent investigation, as dopant material.

[0037] Regarding to this invention, organic luminescent layer of organic electroluminescent element, namely, in positive hole transport layer and/or organic electron transport layer, you obtain luminescent element where HMFW is small by using pyro methene - BF2 complex whichis displayed with aforementioned General Formula (I).

[0038] In aforementioned General Formula (I), as for R1 to R7, each, following onesare ideal.

[0039] Hydrogen atom

Halogen atom: Such as chlorine atom, bromine atom and iodine atom

Alkyl group: Methyl group and ethyl group or other carbon n umber 1 to 6 alkyl group

Aralkyl group; such as benzyl group and phenethyl group

Alkenyl group: Such as ethylene group and methylene group

Cyano group

; As substituent such as optionally substituted amino group: amino group, methylamino group, ethylamino group or other alkyl amino group, dimethylamino group, diethyl amino group or other dialkyl amino group, phenylamino group or other aryl amino group, diphenylamino group or other diaryl amino group and alkyl aryl amino group, other than alkyl group and aryl group, you can list cyano group and the alkoxy group etc.

[0040] Arnide group: Such as methyl carbamoyl group

Alkoxy carbonyl group: methoxycarbonyl group and ethoxy carbonyl group or other carbon number 1 to 6 alkoxy carbonyl group

アルキルカルポニルオキシアルキル基:アセトキシメチ ル基等

カルボキシル基

アルコキシ基:メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~ 6のアルコキシ基

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基:フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等の置換機を有していても良いアリール基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等

置換基を有していてもよい芳香族複素環基:ピリジル基 、キノリル基、チエニル基、カルパゾル基、インドリル 基、フリル基等

なお、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に置換する置換基としては、ハロゲン原子;メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基;メトキシ基等のアリールオキシ基;フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基;ベンジルオキシ基等のアリールアルコキシ基;フェニル基、ナフチル基等のアリール基;ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられ、好ましくは、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基が挙げられる。

【0041】前記一般式(I)で表されるピロメテンー BF_2 錯体の好ましい具体例を、下記表 1、 $2 CR^1 \sim R^7$ の組み合せで示すが、本発明において、ピロメテン $-BF_2$ 錯体はこれらの化合物に限定されるものではない

[0042]

Such as alkyl carbonyl oxy alkyl group: acetoxy methyl group

Carboxyl group

Alkoxy group: Methoxy group and ethoxy group or other car bon number 1 to 6 alkoxy group

Optionally substituted aromatic hydrocarbon group: phenyl group and methyl phenyl group, are good having possessed methoxyphenyl group or other substitution machine such as aryl group, naphthyl group, acenaphthyl group and the anthryl group which

Optionally substituted heteroaromatic group: pyridyl group, quinolyl group, thienyl group and carba sol basis, such as indolyl group and furyl group

Furthermore, halogen atom; methyl group and ethyl group or other carbon number 1 to 6 alkyl group; methoxy group or other lower alkoxy group; phenoxy group and tri oxy group or other aryloxy group; benzyloxy group or other aryl alkoxy group; you can list phenyl group and naphthyl group or other aryl group; the dimethylamino group or other substituted amino group etc as substituent which is substituted in abovementionedaromatic hydrocarbon group or heteroaromatic group, can list preferably, chlorine atom or other halogen atom, carbon number 1 to 6 alkyl group and the carbon number 1 to 6 alkoxy group.

[0041] Embodiment where pyro methene - BF2 complex which is displayed with aforementioned General Formula (I) is desirable, in below-mentioned Table 1,2 is shown with combination of R1 to R7, but regarding to this invention, pyro methene - BF2 complex is not something which is limited in these compound.

[0042]

【表1】

[Table 1]

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
PM-1	CH₃	Н	Н	Н	Н	Н	+
PM-2	CH₃	Н	CH₃		 		CH ₃
PM-3	CH₃	C ₂ H ₅	CH ₃	 	H	Н	H
PM-4	Н	CH₃	CH ₃	 	H	<u> </u>	H
<u> </u>			Un3	Н	CH₃	CH₃	Н
PM-5	CH ₃	Н	CH₃	Н	СНз	Н	CH ₃
PM-6	CH₃	CH₃	CH₃	Н	CH₃	СНз	СНз
PM-7	CH₃	C ₂ H ₅	CH₃	Н	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH₃
PM-8	CH₃	CH ₃	CH ₃	CH₃	CH₃	O2115 CH₃	CH₃
PM-9	CH₃	C ₂ H ₅	СНз	CH ₂ OCOCH ₃	CH₃	C ₂ H ₅	CH ₃
PM-10	CH₃	Н	CH₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	СНз	H	CH ₃

[0043]

[0043]

【表2】

[Table 2]

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	56	T _ 7
214				П.	H	R ⁶	R ⁷
PM-11	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	l H	Н	СНз
PM-12	CH ₃	C ₆ H ₅	CH₃	CH₃	СНз	C ₆ H ₅	CH ₃
PM-13	CH₃	CH ₃ C(CH ₃) ₂	CH₃	СНз	СНз	CH ₃ C(CH ₃) ₂	CH ₃
PM-14	CH ₃	C2H5	СН₃	CH₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
PM-15	СНз	CH3(CH2)3	СНз	CH₃	СНз	CH3(CH2)3	CH₃
PM-16	CH₃	СНз	СН₃	CN	СНз	CH₃	CH ₃
PM-17	CH₃	Н	CH₃	CH₃	СНз	H	CH ₃
PM-18	СНз	NH2	CH₃	CH₃	CH₃	NH ₂	CH ₃
PM-19	СНз	СНз	CH₃	CI	CH ₃	CH ₃	
PM-20	CH ₃	СН₃	СНз	N(C6H5)2	CH ₃		CH₃
PM-21	CH₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CN	CH ₃	CO ₂ C ₂ U ₂	CH₃
					0113	CO ₂ C ₂ H ₅	CH₃

【0044】なお、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層にドープされるこれらのピロメテンーBF2 錯体の濃度は、ホスト材料に対して10-3~1モル%が好ましい。なお、ホスト材料とは、例えば、有機電子輸送層4に

[0044] Furthermore, as for concentration of these pyro methe ne - BF2 complex which dope are done, the 10-3 to 1 mole% is desirable in positive hole transport layer and/or organic electron transport layer vis-a-vis host material. Furthermore ,

ドープする場合、前述の有機電子輸送化合物が挙げられ、正孔輸送層3にドープする場合、前述の有機又は無機正孔輸送化合物が挙げられる。このような濃度で前記ピロメテンーBF2 錯体をドープすることにより、得られる有機電界発光素子のHMFWは20~80nm程度の小さな値になる。

【0045】なお、本発明において、有機電界発光素子 の発光効率を更に向上させる方法として、図2に示す如 く、有機電子輸送層4の上に更に別の電子輸送層5を積 層することが考えられる。この電子輸送層5に用いられ る化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸 送能力が更に大きいことが要求される。このような電子 輸送材料としては、下記化3、化4に示すようなオキサ ジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett... 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. App I. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年) や それらをPMMA(ポリメチルメタアクリレート)等の 樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett., 61巻、2793頁、1992年)、又は、n型水素化 非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛 等が挙げられる。電子輸送層5の膜厚は、通常、5~2 00nm、好ましくは10~100nmである。

[0046]

[化3]

[0047]

【化4】

【0048】なお、本発明においては、図1とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機電子輸送層4、正孔輸送層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2とは逆の構造に積層すること

host material, when dope it does in for example organic electron transport layer 4, you can list aforementioned organic electron transport compound, when dope it does in the positive hole transport layer 3, you can list aforementioned organic or inorganic positive hole transport compound. HMFW of organic electroluminescent element which is acquired reaches small value of 20 to 80 nm extent by dope doing aforementioned pyro methene - BF2 complex with thiskind of concentration.

[0045] Furthermore, regarding to this invention, as though it s hows in Figure 2 furthermore light emission efficiency of organic electroluminescent element as method which improves, furthermore you can think that it laminates another electron transport layer 5 on the organic electron transport layer 4. electron injection from cathode being easy, transport capability of electronfurthermore large thing is required to compound which is used forthis electron transport layer 5. As this kind of electron-transporting material, kind of oxadiazole derivative which is shown in thebelow-mentioned Chemical Formula 3, Chemical Formula 4 (Applied Physics Letters, Vol. 55,1489 page, 1989; Japanese Journal of Applied Physics. Vol.31, 1812 page, 1992) and system which disperses those to the PMMA (poly methyl methacrylate) or other resin (Applied Physics Letters, Vol.61, 2793 page, 1992), you can list or ntype hydrogenation amorphous silicon carbide, n-type zinc sulfide and n-type zinc selenideetc. film thickness of electron transport layer 5, usually, is 5 to 200 nm and preferably 10 to 100 nm.

[0046]

[Chemical Formula 3]

[0047]

[Chemical Formula 4]

[0048] Furthermore, regarding to this invention, construction of opposite to the Figure 1, namely, also it is possible, on substrate to laminate in order of conducting layer 2b, organic electron transport layer 4, positive hole transport layer 3 and conducting layer 2a, as previously mentioned done, also it is possible to provide organic electroluminescent element of this

[0049]

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0050】実施例1

ガラス基板上に電子ピーム蒸着法によって蒸着された透明導電膜(ITO)(導電層2a)を2mm幅のストライプに加工し、アセトン及びイソプロピルアルコールを用いて10分間超音波洗浄を行った。更にこの基板を10分間UV(紫外線)/オゾン処理を行った。

【0051】有機正孔輸送層材料として、化5に示すN、N'ージフェニルーN、N'ー(αーナフチル)ー1、1'ーピフェニルー4、4'ージアミン(H-1)をセラミックルツボに入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のルツボの温度は、260~300℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は2~3×10⁻⁶Torrで、蒸着時間2分20秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3を得た。

[0052]

[化5]

$$(H-1)$$

【0053】次に、有機免光層(有機電子輸送層)4のホスト材料として化6に示す8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(E-1)と、ドーパントとして表2に例示したピロメテン-BF2 錯体PM-17とを別々のルツボに入れ、上記有機正孔輸送層3の上に同様にして同時蒸着を行なった。この時のホスト材料のルツボの温度は280~310℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度は100℃~120℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は2.5~3×10℃Torr、蒸着時

inventionbetween 2 substrate where at least one transparency is high. In same way, also it is possible to laminate in construction of opposite to Figure 2.

[0049]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is expl ained concretely with Working Example and Comparative Example, but if this invention does not exceed gist, it is not something which is limited in statement of Working Example below.

[0050] Working Example 1

On glass substrate transparent conductive film (ITO)(conducting layer 2a) which vapor deposition is done was processed in thestripe of 2 mm width with electron beam vapor deposition method, 10 min ultrasonic cleaning was done making use of the acetone and isopropyl alcohol. Furthermore this substrate 10 min UV(ultraviolet light)/ ozone treatment was done.

[0051] As organic positive hole transport layer material, you in serted N, N'-di phenyl - N, N' - (- naphthyl) - 1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine (H-1) which is shownin Chemical Formula 5 in ceramic crucible, heated with tantalum line heater of theperiphery of crucible and did vapor deposition. It controlled temperature of crucible of this time, in range of the 260 to 300 °C. degree of vacuum at time of vapor deposition with 2 to 3 X 10-6 Torr, acquired organic positive hole transport layer 3 of film thickness 60 nm with vapor deposition time 2 min 20 second.

[0052]

[Chemical Formula 5]

[0053] Next, you inserted with pyro methene - BF2 complex PM - 17 which was illustrated to Table 2as aluminum complex (E - 1) and dopant of 8 - hydroxy quinoline which is shown in Chemical Formula 6 asthe host material of organic luminescent layer (organic electron transport layer)4 in separate crucible, you did simultaneous vapor deposition on above-mentioned organic positive hole transport layer 3 to similar. It controlled temperature of crucible of host material of this time inrange of 280 to 310 °C, controlled temperature of crucible of dopant

間は30秒で膜厚75nmの有機発光層4を得た。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して1.7モル%であった。

[0054]

【化6】

$$(E-1)$$

【0055】最後に陰極の導電層2bとして、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は8×10⁻⁶Torr、蒸着時間は2分で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:0.8であった。

【0056】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、 $6 \lor \tau 1 c d / m^2$ を超え、 $17 \lor \tau 253 m A / c m^2$ の電流密度で $1980 c d / m^2$ の発光特性を得た。またこの素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は 530 n m、100 t m m 100 t m 100

【0057】比較例1

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は4Vで1cd/m²を超え、12Vの時、247mA/cm²の電流密度で6399cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は510nm及び565nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは127nmであった。

【0058】実施例2

有機発光層のホスト材料として、下記化フに示す化合物

inrange of 100 °C to 120 °C. As for degree of vacuum at time of vapor deposition as for 2.5 to 3 X 10-6 Torr and the vapor deposition time organic luminescent layer 4 of flm thickness 75 nm was acquired with 30 second. Furthermore, ratio of dopant of this time was 1.7 mole%vis-a-vis host material.

[0054]

[Chemical Formula 6]

[0055] Alloy electrode of magnesium and silver vapor deposition was done with film thickness 150 mmwith binary simultaneous vapor deposition method lastly as conducting layer 2b of cathode. As for vapor deposition as for degree of vacuum membrane which has gloss withthe 2 min acquired 8 X 10-6 Torr and vapor deposition time making use of molybdenum boat. atomic ratio of magnesium and silver was 10:0.8.

[0056] In ITO electrode (anode) of organic electroluminescent element which it produces in this way applyingdoing direct current voltage of minus in plus, and magnesium * silver alloy electrode (cathode) when it does, it exceeded 1 cd/m2 with 6V, with 17V acquired the light emitting characteristic of 1980 cd/m2 with current density of 253 mA/cm2. In addition this element showed light emitting of even green color, as for the peak wavelength of light emitting as for 530 nm and HMFW it was a 68 nm.

[0057] Comparative Example 1

Other than thing which dopant dope is not done organic electro luminescent elementwas produced with as similar to Working Example 1. element which is acquired exceeded 1 cd/m2 with the 4V, at time of 12V, acquired light emitting characteristic of 6399 cd/m2 withthe current density of 247 mA/cm2. In addition, this element showed light emitting of even green color, as for the peak wavelength of light emitting HMFW of spectrum entirety was 127 mm with double peak of 510 mm and 565 mm.

[0058] Working Example 2

Host material of organic luminescent layer doing, compound (E-

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: http://www.intlscience.com Tel:800-430-5727)

(E-2)を用い、ホスト材料のルツボの温度を205~210℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度を90~95℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を2~3×10-4Torr、蒸着時間を3分とし、膜厚45nmの有機発光層を形成し、更に電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度245~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は、実施例1と同様にしているでは電界発光素子を作製した。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して0.92モル%であった。また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合った。のマグネシウムと銀の原子比は10:1.0であった。

[0059]

【化7】

【0060】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、8Vで1cd/m²を超え、19Vの時、253mA/cm²の電流密度で4950cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMFWは37nmであった。

【0061】比較例2

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は6Vで1cd/m²を超え、16Vの時、253mA/cm²の電流密度で2623cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な育色の発光を示し、発光のピーク波長は470nm及び520nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは137nmであった。

【0062】実施例3

有機発光層のホスト材料として、下記化8に示す化合物 (E-3)を用い、ホスト材料のルツポの温度を290

2) which is shown in below-mentioned Chemical Formula 7 to use, temperature of crucible of host material is controlled in range of the 205 to 210 °C, temperature of crucible of dopant was controlled in range of the 90 to 95 °C, degree of vacuum at time of vapor deposition 2 to 3 X 10-6 Torr and vapor deposition time were designated as 3 min, organic luminescent layer of flm thickness 45 nm was formed, furthermore as electron transport layer, E - 1 of aforementioned Chemical Formula 6 with the crucible temperature 245 to 250 °C other than thing which vapor deposition is done, organic electroluminescent element wasproduced in thickness of 30 nm to similar to Working Example 1. Furthermore, ratio of dopant of this time was 0.92 mole%vis-a-vis host material. In addition, magnesium of alloy electrode of magnesium and silver whichit formed as cathode and atomic ratio of silver were 10:1. 0.

[0059]

[Chemical Formula 7]

[0060] In ITO electrode (anode) of organic electroluminescent element which it produces in this way applyingdoing direct current voltage of minus in plus, and magnesium * silver alloy electrode (cathode) when it does, it exceeded 1 cd/m² with 8V, at time of 19V, acquired light emitting characteristic of 4950 cd/m² with current density of 253 mA/cm². In addition, this element showed light emitting of even green color, peak wavelengthof light emitting was 523 nm, HMFW was 37 nm

[0061] Comparative Example 2

Other than thing which dopant dope is not done organic electro luminescent elementwas produced with as similar to Working Example 2. element which is acquired exceeded 1 cd/m² with the 6V, at time of 16V, acquired light emission characteristic of 2623 cd/m² withthe current density of 253 mA/cm². In addition, this element showed light emission of even blue, as for the peak wavelength of light emission HMFW of spectrum entirety was 137 mm with double peak of 470 mm and 520 mm

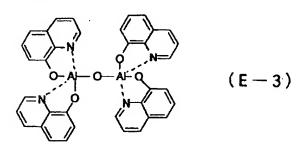
[0062] Working Example 3

Host material of organic luminescent layer doing, temperature of crucible of host material was controlled in range of the 290 to

~310℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を1~2×10℃Torr、蒸着時間3分30秒として膜厚45nmの有機発光層を形成し、更に、電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度240~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して0.79モル%であった。また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合金電極のマグネシウムと銀の原子比は10:0.9であった。

[0063]

【化8】



【0064】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(隔極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、7Vで1cd/m²を超え、19Vの時、253mA/cm²の電流密度で5903cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMFWは40nmであった。

【0065】比較例3

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は5Vで1cd/m²を超え、15Vの時、253mA/cm²の電流密度で5006cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は490nm及び520nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは117nmであった。

【0066】比較例4

ドーパントとして下記化9に示すルブレン(D-1)を

31 0 °C making use of compound (E - 3) which is shown in below-mentionedChemical Formula 8, organic luminescent layer of flmthickness 45 mm was formed degree of vacuum at time of the vapor deposition as 1 to 2 X 10-6 Torr and vapor deposition time 3 min 30 second, furthermore, as electron transport layer, E - 1of aforementioned Chemical Formula 6 with crucible temperature 240 to 250 °C other than thing whichthe vapor deposition is done organic electroluminescent element was produced in thickness of 30 mm with as similar to Working Example 1. Furthermore, ratio of dopant of this time was 0.79 mole%vis-a-vis host material. In addition, magnesium of alloy electrode of magnesium and silver whichit formed as cathode and atomic ratio of silver were 10:0.9.

[0063]

[Chemical Formula 8]

[0064] In ITO electrode (anode) of organic electroluminescent element which it produces in this way applyingdoing direct current voltage of minus in plus, and magnesium * silver alloy electrode (cathode) when it does, it exceeded 1 cd/m² with 7V, at time of 19V, acquired light emitting characteristic of 5903 cd/m² with current density of 253 mA/cm². In addition, this element showed light emitting of even green color, peak wavelengthof light emitting was 523 nm, HMFW was 40 nm

[0065] Comparative Example 3

Other than thing which dopant dope is not done organic electro luminescent elementwas produced with as similar to Working Example 3. element which is acquired exceeded 1 cd/m2 with the 5V, at time of 15V, acquired light emitting characteristic of 5006 cd/m2 withthe current density of 253 mA/cm2. In addition, this element showed light emitting of even green color, as for the peak wavelength of light emitting HMFW of spectrum entirety was 117 mm with double peak of 490 mm and 520 mm.

[0066] Comparative Example 4

Other than thing which uses rubrene (D-1) which is shown in t

用いたこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。この時のドーパントの割合はホスト材料に対して2.4モル%であった。

[0067]

【化9】

【0068】得られた素子は4Vで1cd/m2を超え、15Vの時、253mA/cm2の電流密度で1081 0cd/m2の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は570nmであり、HMFWは85nmであった。

【0069】実施例4

ドーパントとして表2に例示したピロメテンーBF2錯体PM-16を用い、ドーパントの割合をホスト材料に対して2.1モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0070】このようにして作製した有機電界発光素子は11Vで1cd $/m^2$ を超え、15Vの時、253mA/cm 2 0電流密度で16cd $/m^2$ 0発光特性を得た。また、この素子は一様な赤色の発光を示し、発光のピーク波長は635nmであり、HMFWは46nmであった。

【0071】なお、実施例1及び比較例1、実施例2及び比較例2、実施例3及び比較例3、実施例4及び比較例1で得られた有機発光素子の発光スペクトルを各々図3、図4、図5、図6に示す。

【0072】上記結果より、本発明の有機電界発光素子は、HMFWが従来品に比べて小さいことが明らかである。

[0073]

hebelow-mentioned Chemical Formula 9 as dopant organic electroluminescent element was produced with assimilar to Working Example 1. Ratio of dopant of this time was 2.4 mole% vis-a-vis host material.

[0067]

[Chemical Formula 9]

[0068] Element which it acquires exceeded 1 cd/m2 with 4V, at the time of 15V, acquired light emitting characteristic of 10810 cd/m2 with current density of the 253 mA/cm2. In addition, this element showed light emitting of even green color, peak wavelength of light emitting was 570 nm, HMFW was 85 nm

[0069] Working Example 4

Making use of pyro methene - BF2 complex PM - 16 which w as illustrated to Table 2 as the dopant, designates ratio of dopant as 2.1 mole% vis-a-vis the host material other than thing which, organic electroluminescent element was produced to similar to the Working Example 1.

[0070] Organic electroluminescent element which it produces in this way exceeded 1 cd/m2 with the 11V, at time of 15V, acquired light emitting characteristic of 16 cd/m2 with the current density of 253 mA/cm2. In addition, this element showed light emitting of even red color, peak wavelength of light emitting was 635 mm, HMFW was 46 mm

[0071] Furthermore, light emission spectrum of organic lumines cent element which is acquired with Working Example 1 and Comparative Example 1, Working Example 2 and Comparative Example 2, Working Example 3 and Comparative Example 3, the Working Example 4 and Comparative Example 1 each Figure 3, is shown in Figure 4, Figure 5 and the Figure 6.

[0072] From above-mentioned result, as for organic electroluminescent element of this invention, HMFWsmall thing is clear in comparison with conventional goods.

[0073]

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、陽極(アノード)が基板上に順次設けられ、しかも、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に特定の化合物をドープしているため、陽性一陰性間に特定の化合物をドープしているため、陽性一陰性間に発生を印加した場合、発光スペクトルの半値幅の狭い発光素子を得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子によれば、RGBのスペクトルの重畳が減少しフルカラーの制御が容易になる。また、カラーフィルターでRGBを取り出す場合には、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加することになる。

【0074】本発明の有機電界発光素子はこのように優れた特性を利用して、フラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)の分野や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す 模式的断面図である。

【図3】実施例1及び比較例1で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

【図4】実施例2及び比較例2で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図5】実施例3及び比較例3で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

【図6】実施例4及び比較例1で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

[Effects of the Invention] As above detailed, according to organ ic electroluminescent element of this invention, because the anode (anode), positive hole transport layer, organic electron transport layer and cathode (cathode) sequential are provided onthe substrate, furthermore, doped have done specific compound in the positive hole transport layer and/or organic electron transport layer, when applying it does voltage between positive - negative, luminescent elementwhere width at half height of light emission spectrum is narrow can be acquired. Therefore, according to organic electroluminescent element of this invention, superimposition of spectrum f RGB decreases and control of full color becomes easy. In addition, when RGB is removed with color filter, because the portion which is cut down with filter decreases, it means that the component which contributes to light emission increases.

[0074] As for organic electroluminescent element of this invention this way making use of characteristic which is superior, as field and surface light emitting material of flat panel * display (For for example OA computer and wall-hung television) light source which utilizes feature (light source of for example copier, backlight source of liquid crystal display and meter), you can think application to display panel and label lamp, technically value is large ones.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a schematic sectional view which shows one Working Example of organic electroluminescent element of this invention.

[Figure 2] It is a schematic sectional view which shows another Working Example of organic electroluminescent element of this invention.

[Figure 3] It is a light emission spectrum of organic electrolumin escent element which is acquired with Working Example 1 and the Comparative Example 1.

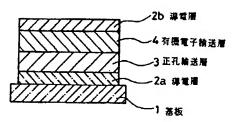
[Figure 4] It is a light emission spectrum of organic electrolumin escent element which is acquired with Working Example 2 and the Comparative Example 2.

[Figure 5] It is a light emission spectrum of organic electrolumin escent element which is acquired with Working Example 3 and the Comparative Example 3.

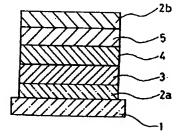
[Figure 6] It is a light emission spectrum of organic electrolumin escent element which is acquired with Working Example 4 and the Comparative Example 1.

- 1 基板
- 2 a、2 b 導電層
- 3 正孔翰送層
- 4 有機電子輸送層
- 5 電子輸送層

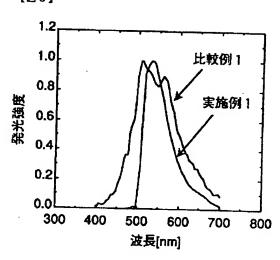
【図1】



【図2】



[図3]



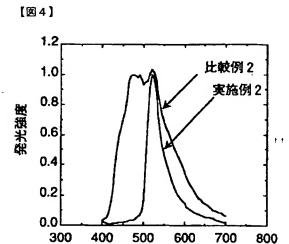
[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 substrate
- 2a, 2b conducting layer
- 3 positive hole transport layer
- 4 organic electron transport layer
- 5 electron transport layer

[Figure 1]

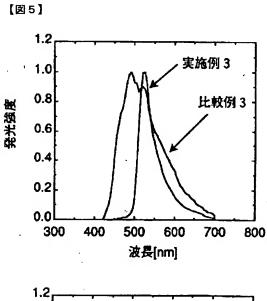
[Figure 2]

[Figure 3]

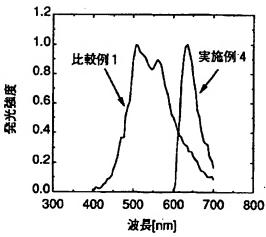


波畏[nm]

[Figure 4]



[Figure 5]



[Figure 6]

【図6】

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: http://www.intlscience.com Tel:800-430-5727)

(51) Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H05B 33/14 C09K 11/06

H05B 33/14 C09K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-101293

(22)出顧日

平成8年(1996)4月23日

(71)出顧人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜總合研究所内

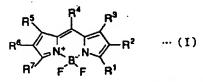
(74)代理人 弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

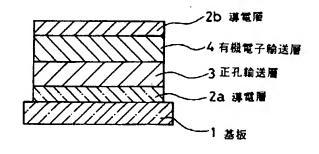
(57)【要約】

【課題】 陽極2a、正孔輸送層3、有機電子輸送層4 及び陰極2bを順次積層した有機電界発光素子におい て、発光スペクトルの半値全幅の小さい素子を提供す る。

【解決手段】 発光層としての正孔輸送層 3及び/又は有機電子輸送層 4 に、一般式 (I) のピロメテン - BF $_2$ 錯体をドープする $(R^1 \sim R^7$ は水素、メチル等)。 【化 1 0】



【効果】 半値幅の小さい有機電界発光素子により、R GBのスペクトルの重量が減少しフルカラーの制御が容易になる。カラーフィルターでRGBを取り出す際は、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び 陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、該 正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層が、下記一般式 (I)で表されるピロメテン-BF2 錯体を含有するこ とを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 及びR⁷ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に 関するものであり、詳しくは、陽極、正孔輸送層、有機 電子輸送層及び陰極の層構成からなる有機電界発光素子 に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するも のである。

[0002]

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1)交流駆動が必要(50~1000Hz)
- 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
- 3)フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
- 4)周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】これに対して、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリアー注入効率の向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett.,51巻,913頁,1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。【0004】また、有機電界発光素子に蛍光性の高い材

料をドープすることにより、発光色を変化させたり、高効率化を行ったりすることが可能とされ、このような蛍光性の高い材料として、色素レーザーで使用されるクマリン系化合物(J. Appl. Phys, 65巻、1989年)、キナクリドン等の顔料系化合物(特開平3-255190号公報)やルブレン(特開平4-335087号公報)等が報告されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】従来の有機電界発光素子は、一般に、そのスペクトルが幅の広いものとなっている。このため、RGB(red-green-blue)によるフルカラー画像の再現を行う上においては、スペクトル幅が広いことからスペクトルの重畳が起こり、色彩再現に影響を及ぼすという問題がある。また、カラーフィルターを使用してRGBを得る上でも、利用されない光のスペクトル成分が存在し、光の利用効率が減少する等の問題もある。

【0006】このようなことから、有機電界発光素子は 高効率、高制御性のフルカラーパネル光源の実用化のた めには多くの問題を抱えているのが実状である。

【0007】本発明は上記従来の問題点を解決するために、発光スペクトルの半値全幅(以下「HMFW」と略する。)が小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、該正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層が、下記一般式(1)で表されるピロメテン-BF2 錯体を含有することを特徴とする。

[0009]

【化2】

【0010】(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 及びR⁷ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複案環基を示す。)

本発明に従って、有機発光層となる正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に、上記特定のピロメテンーBF2 錯体を含有させることにより、HMFWの小さい有機電界発光素子を得ることができる。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子の実施の形態について添付図面に従い説明する。

【0012】図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは 導電層、3は正孔輸送層、4は有機電子輸送層を各々示す。

【0013】基板1は本発明の有機電界発光索子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、これらのうちガラス板や、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0014】基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物、亜鉛の酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ポリ(3ーメチルチオフェン)等の導電性高分子などにより構成される。

【0015】 導電層2aの形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、 等電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、これらの粒子を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0016】 導電層2aは異なる物質の積層構造とすることも可能である。

【0017】 導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、導電層2aの厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。

【0018】 導電層2aが不透明でよい場合は、導電層2aの材質は基板1と同一でもよい。また、導電層を上記導電層構成材料とは異なる他の物質で積層することも可能である。

【0019】図1の例では、導電層2aは陽極 (アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。

【0020】一方、導電層2bは陰極(カソード)として、有機電子輸送層4に電子を注入する役割を果たす。 導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2aの 導電層構成材料を用いることが可能であるが、効率よく 電子注入を行うためには、仕事関数の低い金属が好まし く、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、 銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。

【0021】導電層2bの膜厚及び形成方法は、通常、 導電層2aの場合と同様である。

【0022】また、図1には示してはいないが、導電層2bの上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと導電層2bの少なくとも一方は透明性が良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2a及び導電層2bの一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性が高いことが望まれる。

【0023】 尊電層2aの上に設けられる正孔輸送層3を構成する正孔輸送材料としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0024】このような正孔輸送化合物としては、例え ば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4, 175,960号、米国特許第4,923,774号及 び米国特許第5,047,687号に解説される、N. N' - i = i = N, N' - (3 - i + i = i)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン:1, 1'ービス(4ージーpートリルアミノフェニル)シク ロヘキサン:4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワ ドロフェニルなどの芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国 特許第4,950,950号公報に示されるシラザン化 合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化 合物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々、混合し て用いてもよい。また、上記の化合物以外にも、ポリビ ニルカルバゾールやポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年) 等の高 分子材料を用いることもできる。

【0025】正孔輸送層3は、上記の有機正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより形成される。

【0026】正孔輸送層3の形成に当り、塗布法を採用する場合は、有機正孔輸送化合物の1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加して溶解させた塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗付溶液に対して50重量%以下が好ましい。

【0027】一方、真空蒸着法を採用する場合には、有

機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ボンプで10-6Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1の導電層2a上に層を形成する。

【0028】このようにして形成される正孔輸送層3の 膜厚は、通常、10~300 nm、好ましくは30~1 00 nmである。このような薄い膜を一様に形成するた めには、通常、真空蒸着法が好適に用いられる。

【0029】なお、正孔輸送層3の材料としては前記有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。この場合、無機材料に要求される条件は、前記有機正孔輸送化合物の場合と同じである。正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン、p型水素化散結晶性炭化シリコン、或いは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送化合物よりなる無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0030】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。

【0031】このような正孔輸送層3の上に設けられる 有機電子輸送層4は、電界を与えられた電極間において 陰極からの電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送する ことができる化合物により形成される。

【0032】有機電子輸送層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。更に均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。このような条件を満たす材料としては、ジスチリルアリーレン化合物、オキサゾールの金属錯体、8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体等が挙げられる。

【0033】有機電子輸送層4の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0034】有機電子輸送層4も前述の有機正孔輸送層 と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸 着法が用いられる。

【0035】本発明の有機電界発光素子において、正孔 輸送層3と有機電子輸送層4の少なくともどちらか一方 は、発光層を兼ねる。この発光層の中にはドーパントが ドープされるが、このドーパント材料としては、電子と 正孔の再結合によって生成された励起子のエネルギーが 効率良く移行することが求められる。

【0036】本発明者らはこのようなドーパントについて鋭意検討した結果、ドーパント材料として特定のピロ

メテン-BF。錯体が好適であることを見出した。

【0037】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層、即ち、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に、前記一般式(I)で表されるピロメテン-BF2 錯体を用いることにより、HMFWの小さい発光素子を得る。

【0038】前記一般式(I)において $R^{I} \sim R^{7}$ は、84、次のものが好適である。

【0039】水素原子

ハロゲン原子:塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等 アルキル基:メチル基、エチル基等の炭素数1~6のア ルキル基

アラルキル基 ; ベンジル基、フェネチル基等 アルケニル基 : エチレン基、メチレン基等 シアノ基

置換基を有していてもよいアミノ基:アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジェニルアミノ基等のアリールアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基等;置換基としては、アルキル基、アリール基の他、シアノ基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0040】アミド基: メチルカルバモイル基等 アルコキシカルボニル基: メトキシカルボニル基、エト キシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボ ニル基

アルキルカルボニルオキシアルキル基: アセトキシメチル基等

カルボキシル基

アルコキシ基: メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基:フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等の置換機を有していても良いアリール基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等

置換基を有していてもよい芳香族複素環基: ピリジル 基、キノリル基、チエニル基、カルバゾル基、インドリ ル基、フリル基等

なお、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に置換する置換基としては、ハロゲン原子;メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基;メトキシ基等の低級アルコキシ基;フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基;ベンジルオキシ基等のアリールアルコキシ基;フェニル基、ナフチル基等のアリール基;ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられ、好ましくは、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基が挙げられる。

【0041】前記一般式(I)で表されるピロメテンー BF_2 錯体の好ましい具体例を、下記表1, 2に R^1 \sim R^7 の組み合せで示すが、本発明において、ピロメテン

-BF₂ 錯体はこれらの化合物に限定されるものではない

【0042】 【表1】

	R ¹	R ²	, R ³	R⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
PM-1	СН₃	Н	Н	Н	Н	Н	CH ₃
PM-2	СН₃	Н	CH₃	Н	Н	Н	Н
РМ-3	CH₃	C2H5	CH₃	Н	Н	Н	Н
PM-4	Н	СН₃	CH₃	Н	СНз	СН₃	Н
PM-5	СНз	Н	CH₃	Н	СНз	Н	СН₃
PM-6	CH₃	CH₃	CH₃	Н	СН₃	СН₃	СНз
PM-7	СН₃	C ₂ H ₅	CH₃	Н	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH₃
PM-8	CH₃	CH₃	CH₃	CH₃	СН₃	CH₃	СНз
PM-9	СН₃	C ₂ H ₅	СНз	CH ₂ OCOCH ₃	СН₃	C2H5	CH₃
PM-10	CH ₃	Н	CH ₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	СН₃	Н	СНз

[0043]

【表2】

	R ¹	R ²	R ³	R⁴.	R ⁵	R ⁶	R ⁷
PM-11	СН₃	Н	Н	C ₆ H ₅	Н	Н	CH₃
PM-12	CH₃	C ₆ H ₅	СН₃	CH₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH₃
PM-13	СНз	CH ₃ C(CH ₃) ₂	СН₃	CH₃	СНз	CH3C(CH3)2	CH₃
PM-14	CH₃	C2H5	СН₃	CH₃	C ₂ H ₅	СН₃	СН₃
PM-15	CH₃	CH3(CH2)3	СНз	CH₃	CH₃	CH3(CH2)3	СН₃
PM-16	СНз	СНз	CH₃	CN	CH₃	СН₃	СН₃
PM-17	СН₃	H ·	СН₃	CH₃	CH₃	Н	СН₃
PM-18	СНз	NH2	СНз	СН₃	CH₃	NH2	CH₃
PM-19	CH₃	CH₃	CH₃	Cl	CH₃	CH₃	СНз
PM-20	СНз	CH₃	СН₃	N(C6H5)2	СНз	CH₃	СНз
PM-21	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CH₃	CN	СНз	CO ₂ C ₂ H ₅	СН₃

【0044】なお、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層にドープされるこれらのピロメテン-BF2 錯体の濃度は、ホスト材料に対して10⁻³~1モル%が好ましい。なお、ホスト材料とは、例えば、有機電子輸送層4にドープする場合、前述の有機電子輸送化合物が挙げられ、正孔輸送層3にドープする場合、前述の有機又は無機正孔輸送化合物が挙げられる。このような濃度で前記ピロメテン-BF2 錯体をドープすることにより、得られる有機電界発光素子のHMFWは20~80nm程度の小さな値になる。

【0045】なお、本発明において、有機電界発光素子

の発光効率を更に向上させる方法として、図2に示す如く、有機電子輸送層4の上に更に別の電子輸送層5を積層することが考えられる。この電子輸送層5に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、下記化3,化4に示すようなオキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett.,55巻,1489頁,1989年;Jpn. J. Appl. Phys.,31巻,1812頁,1992年)やそれらをPMMA(ボリメチルメタアクリレート)等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett.,

61巻, 2793頁, 1992年)、又は、n型水素化 非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛 等が挙げられる。電子輸送層5の膜厚は、通常、5~2 00nm、好ましくは10~100nmである。

[0046]

【化3】

【0047】 【化4】

【0048】なお、本発明においては、図1とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機電子輸送層4、正 孔輸送層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2とは逆の構造に積層することも可能である。

[0049]

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0050】実施例1

ガラス基板上に電子ビーム蒸着法によって蒸着された透明導電膜(ITO)(導電層2a)を2.mm幅のストライプに加工し、アセトン及びイソプロピルアルコールを用いて10分間超音波洗浄を行った。更にこの基板を10分間UV(紫外線)/オゾン処理を行った。

【0051】有機正孔輸送層材料として、化5に示す N, N'ージフェニルーN, N'ー(αーナフチル)ー1, 1'ービフェニルー4, 4'ージアミン(H-1)をセラミックルツボに入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のルツボの温度は、260~300℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は2~3×10-6Torrで、蒸着時間2分20秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3を得た。

[0052]

【化5】

【0053】次に、有機発光層(有機電子輸送層)4のホスト材料として化6に示す8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(E-1)と、ドーパントとして表2に例示したピロメテン-BF2 錯体PM-17とを別々のルツボに入れ、上記有機正孔輸送層3の上に同様にして同時蒸着を行なった。この時のホスト材料のルツボの温度は280~310℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度は100℃~120℃の範囲で制御した。

蒸着時の真空度は2.5~3×10⁻⁶ Torr、蒸着時間は30秒で膜厚75 nmの有機発光層4を得た。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して1.7モル%であった。

[0054]

【化6】

【0055】最後に陰極の導電層2bとして、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は8×10-6Torr、蒸着時間は2分で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:0.8であった。

【0056】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、 6Vで1cd/m^2 を超え、 17Vで253mA/cm^2 の電流密度で 1980cd/m^2 の発光特性を得た。またこの素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は530 nm、HMFWは68 nmであった。

【0057】比較例1

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は 4Vで1cd/m^2 を超え、 $12 \text{Vの時、} 247 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で 6399cd/m^2 の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は510 nm及び565 nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは127 nmであった。

【0058】実施例2

有機発光層のホスト材料として、下記化7に示す化合物 (E-2)を用い、ホスト材料のルツボの温度を205~210℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度を90~95℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を2~3×10-6 Torr、蒸着時間を3分とし、膜厚45 n

mの有機発光層を形成し、更に電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度245~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して0.92モル%であった。

また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合金電極のマグネシウムと銀の原子比は10:1.0であった。 【0059】 【化7】

【0060】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、8Vで1cd/m²を超え、19Vの時、253mA/cm²の電流密度で4950cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMFWは37nmであった。

【0061】比較例2

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は $6\,V$ で $1\,c\,d/m^2$ を超え、 $1\,6\,V$ の時、 $2\,5\,3\,m\,A/c\,m^2$ の電流密度で $2\,6\,2\,3\,c\,d/m^2$ の発光特性を得た。また、この素子は一様な青色の発光を示し、発光のピーク波長は $4\,7\,0\,n\,m$ 及び $5\,2\,0\,n\,m$ のダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは $1\,3\,7\,n\,m$ であった。

【0062】実施例3

有機発光層のホスト材料として、下記化8に示す化合物(E-3)を用い、ホスト材料のルツボの温度を290~310℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を1~2×10-6Torr、蒸着時間3分30秒として膜厚45nmの有機発光層を形成し、更に、電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度240~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して0.79モル%であった。また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合金電極のマグネシウムと銀の原子比は10:0.9であった。

【0063】 【化8】

【0064】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、7Vで1cd/m²を超え、19Vの時、253mA/cm²の電流密度で5903cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMFWは40nmであった。

【0065】比較例3

ドーパントをドープしなかったこと以外は実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は $5\,V$ で $1\,c\,d/m^2$ を超え、 $1\,5\,V$ の時、 $2\,5\,3\,m\,A/c\,m^2$ の電流密度で $5\,0\,0\,6\,c\,d/m^2$ の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は $4\,9\,0\,n\,m$ 及び $5\,2\,0\,n\,m$ のダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMFWは $1\,1\,7\,n\,m$ であった。

【0066】比較例4

ドーパントとして下記化9に示すルブレン(D-1)を 用いたこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素 子を作製した。この時のドーパントの割合はホスト材料 に対して2.4モル%であった。

[0067]

【化9】

【0068】得られた素子は4Vで1cd/m²を超え、15Vの時、253mA/cm²の電流密度で10810cd/m²の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は570nmであり、HMFWは85nmであった。

【0069】実施例4

ドーパントとして表2に例示したピロメテン-BF2 錯

体PM-16を用い、ドーパントの割合をホスト材料に対して2.1モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0070】このようにして作製した有機電界発光素子は $11\,V$ で $1\,c\,d/m^2$ を超え、 $15\,V$ の時、 $25\,3\,m$ A/ $c\,m^2$ の電流密度で $16\,c\,d/m^2$ の発光特性を得た。また、この素子は一様な赤色の発光を示し、発光のピーク波長は $635\,n\,m$ であり、HMFWは $46\,n\,m$ であった。

【0071】なお、実施例1及び比較例1、実施例2及び比較例2、実施例3及び比較例3、実施例4及び比較例1で得られた有機発光素子の発光スペクトルを各々図3、図4、図5、図6に示す。

【0072】上記結果より、本発明の有機電界発光素子は、HMFWが従来品に比べて小さいことが明らかである。

[0073]

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、陽極(アノード)、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極(カソード)が基板上に順次設けられ、しかも、正孔輸送層及び/又は有機電子輸送層に特定の化合物をドープしているため、陽性-陰性間に電圧を印加した場合、発光スペクトルの半値幅の狭い発光素子を得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子によれば、RGBのスペクトルの重畳が減少しフルカラーの制御が容易になる。また、カラーフィルターでRGBを取り出す場合には、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加する

ことになる。

【0074】本発明の有機電界発光素子はこのように優れた特性を利用して、フラットパネル・ディスプレイ (例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)の分野や 面発光体としての特徴を生かした光源 (例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的 価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す模式的断面図である。

【図3】実施例1及び比較例1で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

【図4】実施例2及び比較例2で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

【図5】実施例3及び比較例3で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

【図6】実施例4及び比較例1で得られた有機電界発光 素子の発光スペクトル図である。

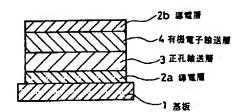
【符号の説明】

1 基板

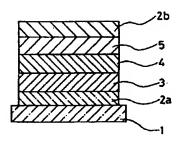
2a、2b 導電層

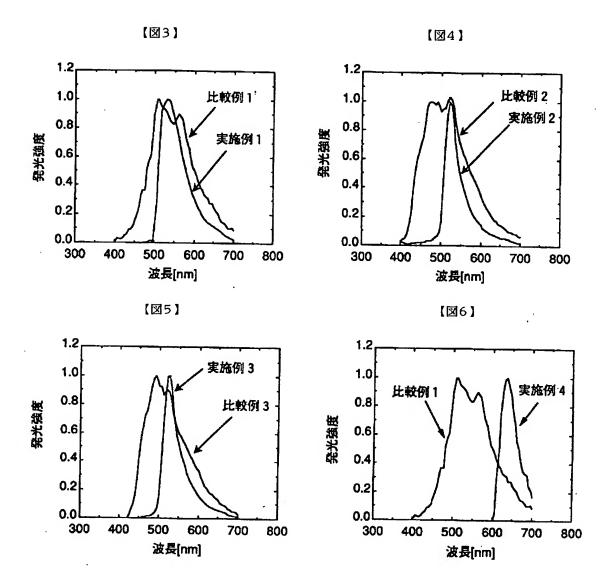
- 3 正孔輸送層
- 4 有機電子輸送層
- 5 電子輸送層

【図1】



【図2】





THIS PAGE BLANK (USPTO)